

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-283866

(43)Date of publication of application : 31.10.1997

(51)Int.Cl.

H05K 1/02  
C01G 19/00  
C03C 17/36  
// H05K 1/09

(21)Application number : 08-087785

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 10.04.1996

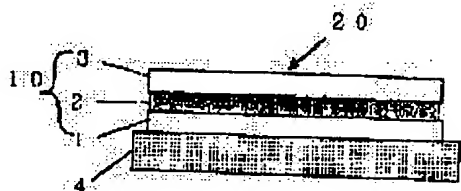
(72)Inventor : ANZAKI TOSHIAKI  
SAITO HIDEAKI

## (54) SUBSTRATE WITH TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a display of a large picture and high image quality excellent in durability by a method wherein a substrate with a transparent conductive film provided with low resistance, high visual light transmissivity and high moisture-resistant thermal property is formed.

SOLUTION: In a substrate 20 with a transparent conductive film, one main surface of a transparent substrate 4 is covered with a transparent conductive film 10 sequentially stacking ITO(indium oxide containing in) serving as a first reflection prevention layer 1, a silver layer 2 and ITO serving as a second reflection prevention layer from the substrate side, and the silver layer 2 contains palladium of 0.2 to 3.0wt.%, gold of 0.2 to 5.0wt.% or platinum of 0.2 to 5.0wt.%.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

---

 CLAIMS
 

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] It is the substrate with a transparent electric conduction film for display devices whose silver with which the aforementioned transparent electric conduction film comes to carry out the laminating of the 1st acid-resisting layer, a metal layer, and the 2nd acid-resisting layer from a substrate side one by one in the substrate with a transparent electric conduction film with which the transparent electric conduction film was covered on one main front face of a transparent substrate, and the aforementioned metal layer contains palladium less than [ 0.2 or more ] 3.0 by weight % is the layer of a principal component.

[Claim 2] It is the substrate with a transparent electric conduction film for display devices whose silver with which the aforementioned transparent electric conduction film comes to carry out the laminating of the 1st acid-resisting layer, a metal layer, and the 2nd acid-resisting layer from a substrate side one by one in the substrate with a transparent electric conduction film with which the transparent electric conduction film was covered on one main front face of a transparent substrate, and the aforementioned metal layer contains gold less than [ 0.2 or more ] 5.0 by weight % is

the layer of a principal component.

[Claim 3] It is the substrate with a transparent electric conduction film for display devices whose silver with which the aforementioned transparent electric conduction film comes to carry out the laminating of the 1st acid-resisting layer, a metal layer, and the 2nd acid-resisting layer from a substrate side one by one in the substrate with a transparent electric conduction film with which the transparent electric conduction film was covered on one main front face of a transparent substrate, and the aforementioned metal layer contains platinum less than [ 0.2 or more ] 5.0 by weight % is the layer of a principal component.

[Claim 4] The substrate with a transparent electric conduction film given in one term of the claims 1-3 characterized by for the refractive index in the wavelength of 550nm having used the acid-resisting layer of the above 1st as the layer of the transparent metallic oxide of 1.6-2.9, and using the 2nd acid-resisting layer as the layer of tin content indium oxide for display devices.

[Claim 5] The substrate with a transparent electric conduction film according to claim 1 to 3 for display devices characterized by for the refractive index in the wavelength of 550nm having used the acid-resisting layer of the above 1st as the layer of the transparent metallic oxide of 1.6-2.9, and considering

as two-layer [ of the zinc oxide which contains the aluminum by the side of a substrate for the 2nd acid-resisting layer, and the indium oxide containing the tin by the side of a non-substrate ].

[Claim 6] The substrate with a transparent electric conduction film given in one term of the claims 1-5 which divided the aforementioned metal layer into  $n+1$  layer to the layer far from the layer near a substrate side by the division layer of  $n$  ( $n$  is one or more integers) layer, and used this division layer as the acid-resisting layer of the above 1st, or the layer of the same matter as the 2nd acid-resisting layer for display devices.

[Claim 7] The substrate with a transparent electric conduction film according to claim 1 to 6 for liquid crystal display elements characterized by preparing a light filter between the aforementioned transparent substrate and the aforementioned transparent electric conduction film.

[Claim 8] The liquid crystal display element using the substrate with a transparent electric conduction film given in one term of the claims 1-7 for liquid crystal display elements.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the

substrate with a transparent electric conduction film especially used suitable for a large area, highly minute, and the liquid crystal display element of a high-speed response about the substrate with a transparent electric conduction film of low resistance used for thin shape display devices, such as a liquid crystal display element and a plasma display device.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as a substrate with a transparent electric conduction film used for a liquid crystal display element, what covered tin content indium oxide (it outlines by indium oxide:ITO which doped a small amount of tin) on the glass-substrate front face is used. Although the permeability of the light was excellent, since the resistivity of a transparent electric conduction film had a big value of  $10^{-4}$  ohmcm order, it was large in the screen product, and in order to realize highly minute-izing of a display, and high-speed response-ization, there was a problem that thickness of a transparent electrode had to be thickened. [ of what carried out pattern processing of the ITO transparent electric conduction film at the transparent electrode of a predetermined configuration ]

[0003] Since it became difficult to form the electrode of a detailed configuration with the sufficient yield and the remarkable level difference by the

transparent electrode was formed in the interior of a liquid crystal display element when the thickness of a transparent electric conduction film became thick, there was a problem that poor orientation arose in orientation processing of the liquid crystal by rubbing etc. around this level difference section. In order to make the thin film of silver with small resistivity into a conductive layer in order to solve this problem, and to aim at improvement in permeability, the transparent electrode of the three-tiered structure whose silver layer of this was pinched in the ITO layer is indicated by JP,63-187399,A and JP,7-114841,A as a transparent electrode for liquid crystal displays.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] however, although the Prior art which uses a silver (Ag) thin film for a conductive layer combined and had transparency (visible-ray permeability) and the low resistive characteristic, there was a trouble that a silver layer caused corrosion degradation, at the time of the invasion whose silver water resistance is the moisture from a membranous crack etc. remarkably for a low reason this invention is made in order to solve the above-mentioned trouble which the conventional technology has.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In the substrate with a transparent electric

conduction film with which, as for the 1st of this invention, the transparent electric conduction film was covered on one main front face of a transparent substrate, the aforementioned transparent electric conduction film is a substrate with a transparent electric conduction film for display devices which is the silver layer in which it comes to carry out the laminating of the 1st acid-resisting layer, a metal layer, and the 2nd acid-resisting layer from a substrate side one by one, and the aforementioned metal layer contains palladium less than [ 0.2 or more ] 3.0 by weight %.

[0006] As a substrate which can be used for the 1st of this invention, plastic plates, such as a polyethylene terephthalate (PET) and an acrylic (PMMA), plastic film, and the substrate that prepared the light filter aiming at color display on these substrate front faces further can be illustrated as well as well-known glass substrates, such as glass of soda lime silica composition, and a borosilicate glass (alkali free glass). Moreover, these substrates do not need to be flat surfaces and a base with a certain kind of curved surface is sufficient as them.

[0007] When securing the transparency and the low sheet resistivity of this invention, it is desirable to set thickness of the 1st acid-resisting layer to 10-200nm, it is desirable to set to 5-100nm thickness of the metal layer whose silver is a principal component,

and it is desirable to set thickness of the 2nd acid-resisting layer to 10-200nm further. [ on the 1st and as opposed to a visible ray ]

[0008] In the metal layer of the 1st silver principal component of this invention, palladium contains 0.2-3.0 times by weight %. Resistance to moist heat can be raised without reducing the electric resistance of a transparent electric conduction film remarkably by this. Moreover, as for the volume resistivity of a metal layer, it is desirable to be referred to as 10 or less microohm-cm.

[0009] If a waterproof improvement operation of a silver larer will become remarkably weak if there is less palladium than 0.2 % of the weight, and it becomes 3.0% of the weight or more, the specific resistance of a silver larer will exceed 10microhm-cm greatly. Noble metals other than the aforementioned palladium, such as gold and platinum, can be added. In this case, it is desirable to carry out the sum total of all noble metals other than silver 0.2 to 7% of the weight from a viewpoint which maintains specific resistance low.

[0010] Well-known methods, such as sputtering for which the method of membrane formation of the above-mentioned palladium content silver larer used the charge of an admixture of silver and palladium, electron beam evaporation, and ion plating, are used. Moreover, methods,

such as \*\* sputtering from two or more evaporation sources of silver and palladium, and electron beam vapor codeposition, coion plating, can also be used. Furthermore, by adding heat treatment preferably at 150-250 degrees C after membrane formation in the atmosphere for about 10 minutes or more, neutral atmosphere, reducing atmosphere, and a vacuum, the palladium in silver can be changed into a thermodynamic more stable state, and resistance to moist heat can be raised.

[0011] Although the 1st acid-resisting layer concerning the 1st of this invention will not be limited to the light especially if it is a transparent metallic oxide, when making high the visible-ray permeability of a transparent electric conduction film, the metallic oxide of 1.6-2.9 is preferably used for the refractive index in the wavelength of 550nm. The conductive multiple oxide which consists of conductive transparent metallic oxides and such mixture, such as indium oxide, a zinc oxide, a tin oxide, oxidization neodum, a zirconium oxide, a cerium oxide, a cadmium oxide, an antimony oxide, tantalum pentoxide, a bismuth oxide, 2 oxidization titanium, an aluminum oxide, and a transparent multiple oxide which consists of such mixture, indium oxide (ITO) which contains tin further, a tin oxide in which antimony was included, an aluminum content zinc oxide, as such a transparent

metallic oxide can be used. Moreover, a silicon dioxide can be mixed for the purpose of [ of a refractive index ] adjustment, and the above-mentioned metallic oxide and a silicon dioxide can be used.

[0012] As for the 2nd acid-resisting layer concerning the 1st of this invention, being referred to as ITO is desirable. Moreover, it is desirable when making the 2nd acid-resisting layer into the two-layer structure of ITO by the side of the zinc oxide which carries out little content of the aluminum by the side of a substrate, and a non-substrate acquires simultaneously resistance to moist heat and both alkali-proof properties.

[0013] The metal layer of the 1st silver principal component of this invention can divide a division layer into the multilayer structure more than two-layer one or by inserting two or more further. Thereby, if it is the almost same sheet resistivity compared with the case where a metal layer is not divided, it can consider as the transparent electric conduction film of higher permeability. Thus, when dividing the aforementioned metal layer, in order to make it the perpendicular visible light transmittance of the whole substrate with a transparent electric conduction film of this invention become 50% or more, it is desirable that total of the thickness of each divided metal layer sets to about 100nm or less.

[0014] The 1st division layer of this

invention and an acid-resisting layer can be formed by the formation method of well-known vacuum thin films, such as sputtering, vacuum deposition, and ion plating.

[0015] The 2nd of this invention is the substrate with a transparent electric conduction film with which the transparent electric conduction film was covered on one main front face of a transparent substrate, and the aforementioned transparent electric conduction film is a substrate with a transparent electric conduction film for display devices which is the layer which consists of silver with which a laminating is carried out one by one, and the 1st acid-resisting layer, a metal layer, and the 2nd acid-resisting layer are consisted of a substrate side, and the aforementioned metal layer contains gold less than [ 0.2 or more ] 5.0 by weight %

[0016] The substrate which prepared the light filter aiming at color display like the 1st of this invention as a substrate which can be used for the 2nd of this invention on plastic plates, such as well-known glass substrates, such as glass of soda lime silica composition and a borosilicate glass (alkali free glass), a polyethylene terephthalate (PET), and an acrylic (PMMA), plastic film, and these substrate front faces can be illustrated. Moreover, these substrates do not need to be flat surfaces and a base with a certain kind of curved surface is sufficient as them.

aluminum oxide, a transparent multiple oxide that consists of such mixture, ITO and the tin oxide in which antimony was included, and an aluminum content zinc oxide, can be used further. Moreover, a silicon dioxide can be mixed for the purpose of refractive-index adjustment, and the above-mentioned metallic oxide and a silicon dioxide can be used.

[0022] As for the 2nd acid-resisting layer concerning the 2nd of this invention, being referred to as ITO is desirable. Moreover, it is desirable when making the 2nd acid-resisting layer into the two-layer structure of ITO by the side of the zinc-oxide layer containing the aluminum by the side of a substrate and a non-substrate acquires resistance to moist heat and both alkali-proof properties.

[0023] The metal layer of the silver principal component concerning the 2nd of this invention can divide a division layer into the multilayer structure more than two-layer one or by inserting two or more further like the 1st of this invention. Thereby, if it is the almost same sheet resistivity compared with the case where a metal layer is not divided, it can consider as the transparent electric conduction film of higher permeability.

[0024] The 2nd [ of this invention ] acid-resisting layer [ 1st ], a division layer, and the 2nd acid-resisting layer can be formed by the formation method of well-known vacuum thin films, such as

sputtering, vacuum deposition, and ion plating.

[0025] In the substrate with a transparent electric conduction film with which, as for the 3rd of this invention, the transparent electric conduction film was covered on one main front face of a transparent substrate, the aforementioned transparent electric conduction film is a substrate with a transparent electric conduction film for display devices which is the silver larer in which it comes to carry out the laminating of the 1st acid-resisting layer, a metal layer, and the 2nd acid-resisting layer from a substrate side one by one, and the aforementioned metal layer contains platinum less than [ 0.2 or more ] 5.0 by weight %.

[0026] As a substrate which can be used for the 3rd of this invention, the same substrate as the 1st of this invention and the 2nd can be used.

[0027] When securing the transparency and the low sheet resistivity of this invention, it is desirable to set thickness of the 1st acid-resisting layer to 10-200nm, it is desirable to set to 5-100nm thickness of the metal layer whose silver is a principal component, and it is desirable to set thickness of the 2nd acid-resisting layer to 10-200nm further. [ on the 3rd and as opposed to a visible ray ]

[0028] In the metal layer of the 3rd silver principal component of this invention, the



[0017] When securing the transparency and the low sheet resistivity of this invention, it is desirable to set thickness of the 1st acid-resisting layer to 10-200nm, it is desirable to set to 5-100nm thickness of the metal layer whose silver is a principal component, and it is desirable to set thickness of the 2nd acid-resisting layer to 10-200nm further. [on the 2nd and as opposed to a visible ray]

[0018] In the metal layer of the 2nd silver principal component of this invention, the resistance to moist heat of a transparent electric conduction film improves, without gold's containing 0.2-5.0 times by weight %, and this falling electric resistance remarkably. As for the volume resistivity of the metal layer at this time, it is desirable to be referred to as 10 or less microomegacm.

[0019] If the water resistance of a silver larer will become weak if there is less gold than 0.2 % of the weight, and it becomes 5.0% of the weight or more, the specific resistance of a silver larer will exceed 10microomegacm greatly. Noble metals other than the aforementioned gold, such as platinum and palladium, can be added. In this case, it is desirable to carry out the sum total of all the noble metals added other than silver to 0.2 - 7.0% of the weight from a viewpoint which keeps specific resistance low.

[0020] Well-known methods, such as sputtering for which the method of

membrane formation of the above-mentioned golden content silver larer used the charge of an admixture of silver and gold, electron beam evaporation, and ion plating, are used. Moreover, methods, such as \*\* sputtering from two or more evaporation sources of silver and gold, and electron beam vapor codeposition, coion plating, can be used. Furthermore, by adding heat treatment preferably at 150-250 degrees C after membrane formation in the atmosphere for about 10 minutes or more, neutral atmosphere, reducing atmosphere, and a vacuum, the gold in silver can be changed into a thermodynamic more stable state, and resistance to moist heat can be raised.

[0021] Although the 1st acid-resisting layer concerning the 2nd of this invention will not be limited to the light like the 1st of this invention especially if it is a transparent metallic oxide, when making high the visible-ray permeability of a transparent electric conduction film, the metallic oxide of 1.6-2.9 is preferably used for the refractive index in the wavelength of 550nm. As such a transparent metallic oxide, the conductive multiple oxide which consists of conductive transparent metallic oxides and such mixture, such as indium oxide, a zinc oxide, a tin oxide, oxidization neodium, a zirconium oxide, a cerium oxide, a cadmium oxide, an antimony oxide, tantalum pentoxide, a bismuth oxide, 2 oxidization titanium, an

resistance to moist heat of a transparent electric conduction film improves, without platinum's containing 0.2-5.0 times by weight %, and reducing electric resistance remarkably by that cause. As for the volume resistivity of the metal layer at this time, it is desirable to be referred to as 10 or less microomegacm.

[0029] If a waterproof improvement operation of a silver larer will become remarkably weak if there is less platinum than 0.2 % of the weight, and it becomes 5.0% of the weight or more, the specific resistance of a silver larer will exceed 10microomegacm greatly. Noble metals other than the aforementioned platinum, such as gold and palladium, can be added. In this case, it is desirable to carry out the sum total of all the noble metals added other than silver to 0.2 - 7.0% of the weight from a viewpoint which does not degrade specific resistance greatly.

[0030] Well-known methods, such as sputtering for which the method of membrane formation of the above-mentioned platinum content silver larer used the charge of an admixture of silver and platinum, electron beam evaporation, and ion plating, are used. Moreover, methods, such as \*\* sputtering from two or more evaporation sources of silver and palladium, and electron beam vapor codeposition, coion plating, can be used. Furthermore, by adding the inside of the atmosphere for about 10 minutes or more, neutral atmosphere, and reducing

atmosphere at 150-250 degrees C, and adding heat treatment in a vacuum after membrane formation, the platinum in silver can be changed into a thermodynamic more stable state, and resistance to moist heat can be raised.

[0031] Although the 1st acid-resisting layer concerning the 3rd of this invention will not be limited to the light like the 1st of this invention especially if it is a transparent metallic oxide, when making high the visible-ray permeability of a transparent electric conduction film, the metallic oxide of 1.6-2.9 is preferably used for the refractive index in the wavelength of 550nm. As such a transparent metallic oxide, the conductive multiple oxide which consists of conductive transparent metallic oxides and such mixture, such as indium oxide, a zinc oxide, a tin oxide, oxidization neodium, a zirconium oxide, a cerium oxide, a cadmium oxide, an antimony oxide, tantalum pentoxide, a bismuth oxide, 2 oxidization titanium, an aluminum oxide, a transparent multiple oxide that consists of such mixture, ITO and the tin oxide in which antimony was included, and an aluminum content zinc oxide, can be used further. Moreover, a silicon dioxide can be mixed for the purpose of refractive-index adjustment, and the above-mentioned metallic oxide and a silicon dioxide can be used.

[0032] As for the 2nd acid-resisting layer concerning the 3rd of this invention,

being referred to as ITO is desirable. Moreover, it is desirable when making the 2nd \*\* Co. prevention layer into the two-layer structure of ITO by the side of the zinc-oxide layer which carries out aluminum content and the non-substrate by the side of a substrate acquires heat-resistant \*\*\*\* and both alkali-proof properties.

[0033] The metal layer of the 3rd silver principal component of this invention can divide a division layer into the multilayer structure more than two-layer one or by inserting two or more further. Thereby, if it is the almost same sheet resistivity compared with the case where a metal layer is not divided, it can consider as the transparent electric conduction film of higher permeability.

[0034] The 3rd division layer of this invention and an acid-resisting layer can be formed by the formation method of well-known vacuum thin films, such as sputtering, vacuum deposition, and ion plating.

[0035] About the property of the noble-metals component to add, palladium is meltable to a nitric acid, the price is excellent in the cheap point, and especially the corrosion resistance improvement operation is [ platinum / gold and ] excellent.

[0036] The periphery of a substrate is pasted up with adhesives and a closed space is formed between substrates, and if the substrate with a transparent

electric conduction film of this invention is used at least for one side of a substrate at the liquid crystal display element which enclosed liquid crystal with the closed space, it can consider as a highly minute and bright liquid crystal display element, so that the transparent electric conduction film may counter two substrates with a transparent electric conduction film.

[0037]

[The mode of implementation of invention] Drawing 1 is the cross section of one example of this invention, on the front face of the transparent substrate 4, the laminating of the 1st acid-resisting layer 1, the metal layer 2, and the 2nd acid-resisting layer is carried out, and the substrate 10 with a transparent electric conduction film is constituted. Drawing 2 is the cross section of other examples of this invention, the laminating of the 1st acid-resisting layer 1, the metal layer 2, and the 2nd acid-resisting layer is carried out to this order on the front face of the transparent substrate 4, and the metal layer 2 is divided into two-layer by the division layer 5. Although the number of division layers is usually set to 1 or 2 and a metal layer is divided into 2 or three layers in many cases, when lower resistance is needed, three or more layers are prepared, and this divides a metal layer into four or more layers. Drawing 3 is drawing which expressed typically the liquid crystal display element for

explaining the example of use of the substrate with a transparent electric conduction film of this invention. As an especially desirable embodiment of this invention In order to acquire the property of 60% or more of visible light transmittances with sheet resistance about 2.5ohms / below \*\*1.5ohms /, and above \*\* The metal layer 5 of 60-110nm of 20 nm/ITO layers and 2 % of the weight of metal layer [ of a glass substrate / 30-70nm of ITO layers, and 2 % of the weight of 98 % of the weight palladium of silver ] 5 - 98 % of the weight palladium of silver - 30-70nm laminated structure of 20 nm/ITO layers are mentioned. In order to acquire the property of 60% or more of visible light transmittances in the range below 1.5ohms / \*\* The metal layers 10-3 of 60-110nm of 30 nm/ITO layers, and 2 % of the weight of metal layer [ of a glass substrate / 30-70nm of ITO layers, and 2 % of the weight of silver 98 weight palladium ] 10 - 98 % of the weight palladium of silver The laminated structure of the metal layer 10 of 60-110nm of 0 nm/ITO layers and 2 % of the weight of 98 % of the weight palladium of silver - 30-70nm of 30 nm/ITO layers is mentioned. The result which measured the electrode processability evaluated by homogeneity within the resistance to moist heat evaluated by the example of this invention by the atmosphere of high-humidity/temperature by carrying

out fixed time exposure, the transparency evaluated by the height of the visible light transmittance of a substrate lump, the electrical property evaluated by the lowness of sheet resistance, the ease of carrying out of etching, and the field of etching is shown below.

[0038] After washing the glass substrate of the soda lime silica composition for simple matrix liquid crystal displays with a 300mm [ 400mm by ] thickness of 0.7mm, 30nm of silicon dioxides for alkali passivation was formed. Next, as a sputtering target, using the indium oxide and 1 % of the weight of 99 % of the weight palladium of silver containing 10% of the weight of a tin oxide, ITO / metal layer (it consists of composition of 1 % of the weight of 99 % of the weight palladium of silver mostly) / ITO layer was covered with the DC sputtering method on the glass substrate one by one so that it might be set to 42nm, 15nm, and 38nm by thickness, respectively, and the sample 1 of glass with a transparent electric conduction film was obtained by it. The property of a sample 1 is shown in Table 1. Moreover, pattern processing of an electrode was carried out by the etching reagent which consists of solution which contains a hydrochloric acid and a nitric acid as an acid, and the good pattern was obtained so that it might become electrode width of face of 70 micrometers, and the stripe-like transparent electrode of 15 micrometers

of electrode spacings about the transparent electric conduction film of a sample 1.

[0039] After washing the glass substrate of the soda lime silica composition for simple matrix liquid crystal displays with a 300mm [ 400mm by ] thickness of 0.7mm, 30nm of silicon dioxides for alkali passivation was formed. Next, as a sputtering target, using the indium oxide and 1 % of the weight of 99 % of the weight palladium of silver containing 10% of the weight of a tin oxide, ITO / metal layer (it consists of composition of 1 % of the weight of 99 % of the weight palladium of silver mostly) / ITO layer / metal layer / ITO layer was covered with the DC sputtering method on the glass substrate one by one so that it might be set to 41nm, 15nm, 81nm, 15nm, and 39nm by thickness, respectively, and the sample 2 of glass with a The property of a sample 2 is shown in Table 1. Moreover, pattern processing of an electrode was carried out by the etching reagent which consists of solution which contains a hydrochloric acid and a nitric acid as an acid, and the good pattern was obtained so that it might become electrode width of face of 70 micrometers, and the stripe-like transparent electrode of 15 micrometers of electrode spacings about the transparent electric conduction film of a sample 1.

[0040] In example 3 example 2, the sample 3 of the glass with a transparent

electric conduction film of 5 lamination was obtained like the example 1 except having used the target for forming a metal layer as 2 % of the weight of 98 % of the weight gold of silver, and having optimized the thickness of ITO about the optical property. The property of a sample 2 is shown in Table 1. Pattern processing of an electrode was carried out by the etching reagent which consists of solution which contains a hydrochloric acid and a nitric acid as an acid, and the good pattern was obtained so that it might become electrode width of face of 70 micrometers, and the stripe-like transparent electrode of 15 micrometers of electrode spacings about the transparent electric conduction film of a sample 3.

[0041] In example 4 example 2, the sample 4 of the glass with a transparent electric conduction film of 5 lamination was obtained like the example 1 except having used the target for forming a metal layer as 2 % of the weight of 98 % of the weight platinum of silver, and having optimized the thickness of ITO about the optical property. The property of a sample 4 is shown in Table 1. Pattern processing of an electrode was carried out by the etching reagent which consists of solution which contains a hydrochloric acid and a nitric acid as an acid, and the good pattern was obtained so that it might become electrode width of face of 70 micrometers, and the stripe-like

transparent electrode of 15 micrometers of electrode spacings about the transparent electric conduction film of a sample 4.

[0042] After washing the glass substrate of the soda lime silica composition for simple matrix liquid crystal displays with a 400mm [ 550mm by ] thickness of 0.7mm, 30nm of silicon dioxides for alkali passivation was formed. Using the metal of indium oxide and 1 % of the weight of 99 % of the weight palladium of silver which next contains 10% of the weight of a tin oxide as a sputtering target, an ITO layer / metal layer (1 % of the weight of 99-% of the weight silver) / ITO layer / metal layer / ITO layer was covered with the DC sputtering method on the glass substrate one by one so that it might be set to 45nm, 17nm, 90nm, 22nm, and 43nm by thickness, respectively, and the sample 5 of glass with a transparent electric conduction film be Pattern processing of an electrode was carried out by the etching reagent which consists of solution which contains a hydrochloric acid and a nitric acid as an acid so that it might become electrode width of face of 70 micrometers, and the stripe-like transparent electrode of 15 micrometers of electrode spacings about the transparent electric conduction film of this substrate. 230-degree-C heat treatment for 30 minutes was performed in the atmosphere after that, and membranous resistance has been

improved about 30%.

[0043] After washing the glass substrate of the soda lime silica composition for simple matrix liquid crystal displays with a 400mm [ 550mm by ] thickness of 0.7mm, 30nm of silicon dioxides for alkali passivation was formed. Using the metal of indium oxide and 2 % of the weight of 98 % of the weight palladium of silver which next contains 10% of the weight of a tin oxide as a sputtering target, an ITO layer / metal layer (2 % of the weight of 98-% of the weight silver) / ITO layer / metal layer / ITO layer was covered with the DC sputtering method on the glass substrate one by one so that it might be set to 46nm, 23nm, 91nm, 18nm, and 44nm by thickness, respectively, and the sample 4 of glass with a transparent electric conduction film be Pattern processing of an electrode was carried out by the etching reagent which consists of solution which contains a hydrochloric acid and a nitric acid as an acid so that it might become electrode width of face of 70 micrometers, and the stripe-like transparent electrode of 15 micrometers of electrode spacings about the transparent electric conduction film of this substrate. 230-degree-C heat treatment for 30 minutes was performed in the atmosphere after that, and membranous resistance has been improved about 30%.

[0044]  
[Table 1]

例	例	電極膜の構造 <sup>*1</sup> 膜厚(nm)	シート 抵抗 <sup>*2</sup> ( $\Omega/\square$ )	透過率 <sup>*3</sup> (%)	耐湿熱性 <sup>*3</sup>
実施例	1	ITO/Ag-Pd:1X/ITO 42/15/38	2.7	88	良好
	2	ITO/Ag-Pd1X/ITO/Ag-Pd:1X/ITO 41/15/81/15/39	1.7	78	良好
	3	ITO/Ag-Au2X/ITO/Ag-Au:2X/ITO 42/15/82/15/38	1.8	76	良好
	4	ITO/Ag-Pt2X/ITO/Ag-Pt:2X/ITO 41/15/81/15/38	1.8	76	良好
	5	ITO/Ag-Pd1X/ITO/Ag-Pd:1X/ITO 46/17/80/22/43	1.4	75	良好
	6	ITO/Ag-Pd2X/ITO/Ag-Pd:2X/ITO 46/23/91/18/44	1.5	74	良好
比較例	1	ITO/Ag/ITO 42/15/48	2.6	88	Agの腐食 発生
	2	ITO/Ag/ITO/Ag/ITO 41/15/81/15/39	1.8	78	Agの腐食 発生

\*1) 左側が基板側。

\*2) Y-975461'が基板込みの550nm透過率の値。

\*3) 90%RH、80℃、24Hours、電阻。

[0045] Except having used the thing of 100% of silver for the sputtering target for forming an example of comparison 1 metal layer, like the example 1, the transparent electric conduction film was covered on the glass substrate, and the comparison sample 1 was obtained. The property of a sample 1 is shown in Table 1.

[0046] Except having used the thing of 100% of silver for the sputtering target for forming an example of comparison 2 metal layer, the transparent electric conduction film was covered on the glass substrate like the example 2, and the comparison sample 2 was obtained. The property of a sample 2 is shown in Table 1.

It is clearer than the substrate of the example of comparison that the substrate's of the example of this invention resistance to moist heat is excellent so that it may understand by the above-mentioned explanation.

[0047]

[Effect of the Invention] Since the silver larer which secures the conductivity of the substrate with a transparent electric conduction film of this invention is made to contain palladium, gold, or platinum by predetermined concentration, it can consider as the substrate with a transparent electric conduction film which has low resistance, a high visible light transmittance, and high resistance to moist heat. Thereby, the big screen which was excellent in endurance, and a high-definition display can be obtained.

[0048]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-283866

(43) 公開日 平成9年(1997)10月31日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 1/02			H 0 5 K 1/02	A
C 0 1 G 19/00			C 0 1 G 19/00	A
C 0 3 C 17/36			C 0 3 C 17/36	
// H 0 5 K 1/09			H 0 5 K 1/09	A

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-87785

(22) 出願日 平成8年(1996)4月10日

(71) 出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

(72) 発明者 安崎 利明

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内

(72) 発明者 斉藤 英昭

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内

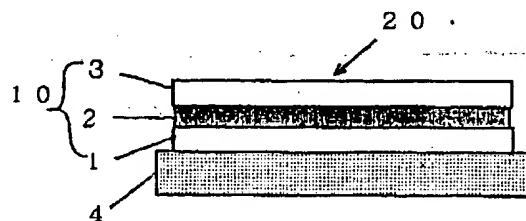
(74) 代理人 弁理士 大野 精市 (外1名)

(54) 【発明の名称】 透明導電膜付き基板

(57) 【要約】

【課題】ITO/Ag/ITOの積層構造を有する透明導電膜付き基板は、耐湿熱性が実用上十分でない。

【解決の手段】透明基板の一方の主表面上に、基板側から第1の反射防止層としてのITO、銀層、第2の反射防止層としてのITOを順次積層してなる透明導電膜が被覆された透明導電膜付き基板で、銀層に、パラジウムを重量%で0.2以上3.0未満、金を重量%で0.2以上5.0未満または白金を重量%で0.2以上5.0未満含有させる。





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】透明基板の一方の主表面上に透明導電膜が被覆された透明導電膜付き基板において、前記透明導電膜は、基板側から第1の反射防止層、金属層、第2の反射防止層を順次積層してなり、前記金属層がパラジウムを重量%で0.2以上3.0未満含有する銀が主成分の層である表示素子用透明導電膜付き基板。

【請求項2】透明基板の一方の主表面上に透明導電膜が被覆された透明導電膜付き基板において、前記透明導電膜は、基板側から第1の反射防止層、金属層、第2の反射防止層を順次積層してなり、かつ前記金属層が金を重量%で0.2以上5.0未満含有する銀が主成分の層である表示素子用透明導電膜付き基板。

【請求項3】透明基板の一方の主表面上に透明導電膜が被覆された透明導電膜付き基板において、前記透明導電膜は、基板側から第1の反射防止層、金属層、第2の反射防止層を順次積層してなり、かつ前記金属層が白金を重量%で0.2以上5.0未満含有する銀が主成分の層である表示素子用透明導電膜付き基板。

【請求項4】前記第1の反射防止層を550nmの波長における屈折率が1.6~2.9の透明金属酸化物の層とし、第2の反射防止層を錫含有酸化インジウムの層としたことを特徴とする請求項1~3のいずれかの項に記載の表示素子用透明導電膜付き基板。

【請求項5】前記第1の反射防止層を550nmの波長における屈折率が1.6~2.9の透明金属酸化物の層とし、第2の反射防止層を基板側のアルミニウムを含有する酸化亜鉛と非基板側の錫を含有する酸化インジウムの2層としたことを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の表示素子用透明導電膜付き基板。

【請求項6】前記金属層をn (nは1以上の整数) 層の分割層により、基板側に近い層から遠い層へn+1層に分割し、この分割層を前記第1の反射防止層または第2の反射防止層と同じ物質の層とした請求項1~5のいずれかの項に記載の表示素子用透明導電膜付き基板。

【請求項7】前記透明基板と前記透明導電膜との間に、カラーフィルタを設けたことを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の液晶表示素子用透明導電膜付き基板。

【請求項8】請求項1~7のいずれかの項に記載の液晶表示素子用透明導電膜付き基板を用いた液晶表示素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は液晶表示素子やプラズマ表示素子などの薄型表示素子に用いられる低抵抗の透明導電膜付き基板に関し、とりわけ大面積、高精細、高速応答の液晶表示素子に好適に用いられる透明導電膜付き基板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、液晶表示素子に用いられる透明導

電膜付き基板としては、錫含有酸化インジウム (少量の錫をドーブした酸化インジウム:ITOで略記) をガラス基板表面に被覆したものが用いられている。ITO透明導電膜を所定形状の透明電極にパターン加工したものは、可視光の透過性が優れているが、透明導電膜の抵抗率は $10^{-4}\Omega\text{cm}$ オーダーという大きな値を有するため、表示面積を大きく、また、表示の高精細化、高速応答化を実現するためには、透明電極の厚みを厚くしなければならないという問題があった。

10 【0003】透明導電膜の膜厚が厚くなると、微細な形状の電極を歩留りよく形成することが困難になり、また液晶表示素子内部に透明電極による顕著な段差が形成されるので、ラビングなどによる液晶の配向処理においてこの段差部周辺で配向不良が生じるという問題があった。この問題を解決するために、抵抗率の小さい銀の薄膜を導電層とし、透過率の向上をはかるために、この銀層をITO層で挟んだ3層構造の透明電極が、液晶表示用透明電極として特開昭63-187399号公報や特開平7-114841号公報に開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、導電層に銀(Ag)の薄膜を用いる従来の技術は、透明性(可視光線透過率)と低抵抗特性を併せ有するが、銀の耐水性が著しく低いため、膜のキズなどからの水分の侵入時に、銀層が腐食劣化を起こすという問題点があった。本発明は、従来技術が有する上記問題点を解決するためになされたものである。

## 【0005】

30 【課題を解決するための手段】本発明の第1は、透明基板の一方の主表面上に透明導電膜が被覆された透明導電膜付き基板において、前記透明導電膜は、基板側から第1の反射防止層、金属層、第2の反射防止層を順次積層してなり、かつ前記金属層がパラジウムを重量%で0.2以上3.0未満含有する銀層である表示素子用透明導電膜付き基板である。

【0006】本発明の第1に用いることのできる基板としては、ソーダライムシリカ組成のガラスや硼珪酸ガラス(無アルカリガラス)などの公知のガラス基板はもちろん、ポリエチレンテレフタレート(PET)やアクリル(PMMA)などのプラスチック基板やプラスチックフィルム、さらにはこれらの基板表面上にカラー表示を目的としたカラーフィルタを設けた基板を例示することができる。またこれらの基板は平面である必要はなく、ある種の曲面を有した基体でもよい。

【0007】本発明の第1においては、可視光線に対する透明性および低い面積抵抗を確保する上で、第1の反射防止層の膜厚を10~200nmとするのが好ましく、銀が主成分である金属層の膜厚を5~100nmとするのが好ましく、さらに第2の反射防止層の膜厚を10~200nmとするのが好ましい。

【0008】本発明の第1の銀主成分の金属層には、パラジウムが重量%で0.2~3.0含有される。これにより透明導電膜の電気抵抗を著しく低下させないで耐湿熱性を向上させることができる。また、金属層の体積抵抗率は、 $10\mu\Omega\text{cm}$ 以下とするのが好ましい。

【0009】パラジウムが0.2重量%より少ないと銀層の耐水性の向上作用は著しく弱くなり、また3.0重量%以上になると、銀層の比抵抗が $10\mu\Omega\text{cm}$ を大きく越えてしまう。前記パラジウムの他に金や白金等の貴金属を添加することができる。この場合、銀以外のすべての貴金属の合計を0.2~7重量%するのが比抵抗を低く維持する観点から好ましい。

【0010】上記のパラジウム含有銀層の成膜の方法は、銀とパラジウムの混合材料を用いたスパッタリング、電子ビーム蒸着、イオンプレーティングなどの公知の方法が用いられる。また、銀とパラジウムの複数の蒸発源からの共スパッタリングや電子ビーム共蒸着、共イオンプレーティング等の方法も用いることができる。さらに、成膜後150~250℃で好ましくは約10分以上の大気中、中性雰囲気中、還元雰囲気中、真空中で熱処理を加えることにより、銀中のパラジウムを熱力学的により安定な状態にし、耐湿熱性を向上させることができる。

【0011】本発明の第1にかかる第1の反射防止層は、可視光に対して透明な金属酸化物であれば特に限定されないが、透明導電膜の可視光線透過率を高くする上で550nmの波長における屈折率が1.6~2.9の金属酸化物が好ましく用いられる。このような透明金属酸化物としては、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ネオジム、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化カドミウム、酸化アンチモン、五酸化タンタル、酸化ビスマス、二酸化チタニウム、酸化アルミニウムや、これらの混合物からなる透明な複合酸化物、さらに錫を含有する酸化インジウム（ITO）、アンチモンを含ませた酸化錫、アルミニウム含有酸化亜鉛などの導電性透明金属酸化物やこれらの混合物からなる導電性複合酸化物を用いることができる。また、上記金属酸化物と二酸化珪素を二酸化珪素を屈折率の調整目的に混合して用いることができる。

【0012】本発明の第1にかかる第2の反射防止層は、ITOとするのが好ましい。また、第2の反射防止層を基板側のアルミニウムを少量含有する酸化亜鉛と非基板側のITOの2層構造とするのが、耐湿熱性と耐アルカリ性の両特性を同時に得る上で好ましい。

【0013】本発明の第1の銀主成分の金属層は、さらに分割層を1つまたは2つ以上挿入することにより、2層以上の多層構造に分割することができる。これにより、金属層を分割しない場合に比べ、ほぼ同じ面積抵抗であれば、より高い透過率の透明導電膜とすることができる。このように前記金属層を分割する場合は、本発明

の透明導電膜付き基板全体の垂直可視光透過率が50%以上となるようにするため、それぞれの分割された金属層の膜厚の総和が100nm程度以下とするのが好ましい。

【0014】本発明の第1の分割層、反射防止層は、スパッタリング、真空蒸着、イオンプレーティングなどの公知の真空薄膜の形成方法で成膜することができる。

【0015】本発明の第2は、透明基板の一方の主表面上に透明導電膜が被覆された透明導電膜付き基板であって、前記透明導電膜は、基板側から第1の反射防止層、金属層、第2の反射防止層を順次積層されてなり、かつ前記金属層が金を重量%で0.2以上5.0未満含有する銀からなる層である表示素子用透明導電膜付き基板である。

【0016】本発明の第2に用いることのできる基板としては、本発明の第1と同じようにソーダライムシリカ組成のガラスや硼珪酸ガラス（無アルカリガラス）などの公知のガラス基板、ポリエチレンテレフタレート（PET）やアクリル（PMMA）などのプラスチック基板やプラスチックフィルム、これらの基板表面上にカラー表示を目的としたカラーフィルタを設けた基板を例示することができる。またこれらの基板は平面である必要はなく、ある種の曲面を有した基体でもよい。

【0017】本発明の第2においては、可視光線に対する透明性および低い面積抵抗を確保する上で、第1の反射防止層の膜厚を10~200nmとするのが好ましく、銀が主成分である金属層の膜厚を5~100nmとするのが好ましく、さらに第2の反射防止層の膜厚を10~200nmとするのが好ましい。

【0018】本発明の第2の銀主成分の金属層には、金が重量%で0.2~5.0含有され、それにより電気抵抗を著しく低下することなく、透明導電膜の耐湿熱性が向上する。このときの金属層の体積抵抗率は、 $10\mu\Omega\text{cm}$ 以下とするのが好ましい。

【0019】金が0.2重量%より少ないと銀層の耐水性は弱くなり、また5.0重量%以上になると、銀層の比抵抗が $10\mu\Omega\text{cm}$ を大きく越えてしまう。前記金の他に白金やパラジウム等の貴金属を添加することができる。この場合、銀以外の添加するすべての貴金属の合計を0.2~7.0重量%にするのが比抵抗を低く保つ観点から好ましい。

【0020】上記の金含有銀層の成膜の方法は、銀と金の混合材料を用いたスパッタリング、電子ビーム蒸着、イオンプレーティングなどの公知の方法が用いられる。また、銀と金の複数の蒸発源からの共スパッタリングや電子ビーム共蒸着、共イオンプレーティング等の方法を用いることができる。さらに、成膜後150~250℃で好ましくは約10分以上の大気中、中性雰囲気中、還元雰囲気中、真空中で熱処理を加えることにより、銀中の金を熱力学的により安定な状態にし、耐湿熱性を向上

させることができる。

【0021】本発明の第2にかかる第1の反射防止層は、本発明の第1と同様、可視光に対して透明な金属酸化物であれば特に限定されないが、透明導電膜の可視光線透過率を高くする上で550nmの波長における屈折率が1.6~2.9の金属酸化物が好ましく用いられる。このような透明金属酸化物としては、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ネオジム、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化カドミウム、酸化アンチモン、五酸化タンタル、酸化ビスマス、二酸化チタニウム、酸化アルミニウムや、これらの混合物からなる透明な複合酸化物、さらにITO、アンチモンを含ませた酸化錫、アルミニウム含有酸化亜鉛などの導電性透明金属酸化物やこれらの混合物からなる導電性複合酸化物を用いることができる。また、上記金属酸化物と二酸化珪素を二酸化珪素を屈折率調整目的に混合して用いることができる。

【0022】本発明の第2にかかる第2の反射防止層は、ITOとするのが好ましい。また、第2の反射防止層を基板側のアルミニウムを含有する酸化亜鉛層と非基板側のITOの2層構造とするのが、耐湿熱性と耐アルカリ性の両特性を得る上で好ましい。

【0023】本発明の第2にかかる銀主成分の金属層は、本発明の第1と同様、さらに分割層を1つまたは2つ以上挿入することにより、2層以上の多層構造に分割することができる。これにより、金属層を分割しない場合に比べ、ほぼ同じ面積抵抗であれば、より高い透過率の透明導電膜とすることができる。

【0024】本発明の第2の、第1の反射防止層、分割層および第2の反射防止層は、スパッタリング、真空蒸着、イオンプレーティングなどの公知の真空薄膜の形成方法で成膜することができる。

【0025】本発明の第3は、透明基板の一方の主表面上に透明導電膜が被覆された透明導電膜付き基板において、前記透明導電膜は、基板側から第1の反射防止層、金属層、第2の反射防止層を順次積層してなり、かつ前記金属層が白金を重量%で0.2以上5.0未満含有する銀層である表示素子用透明導電膜付き基板である。

【0026】本発明の第3に用いることのできる基板としては、本発明の第1、第2と同じ基板を用いることができる。

【0027】本発明の第3においては、可視光線に対する透明性および低い面積抵抗を確保する上で、第1の反射防止層の膜厚を10~200nmとするのが好ましく、銀が主成分である金属層の膜厚を5~100nmとするのが好ましく、さらに第2の反射防止層の膜厚を10~200nmとするのが好ましい。

【0028】本発明の第3の銀主成分の金属層には、白金が重量%で0.2~5.0含有され、それにより電気抵抗を著しく低下させることなく、透明導電膜の耐湿熱

性が向上する。このときの金属層の体積抵抗率は、 $10\mu\Omega\text{cm}$ 以下とするのが好ましい。

【0029】白金が0.2重量%より少ないと銀層の耐水性の向上作用は著しく弱くなり、また5.0重量%以上になると、銀層の比抵抗が $10\mu\Omega\text{cm}$ を大きく越えてしまう。前記白金の他に金やパラジウム等の貴金属を添加することができる。この場合、銀以外の添加するすべての貴金属の合計を0.2~7.0重量%にするのが比抵抗を大きく劣化させない観点から好ましい。

10 【0030】上記の白金含有銀層の成膜の方法は、銀と白金の混合材料を用いたスパッタリング、電子ビーム蒸着、イオンプレーティングなどの公知の方法が用いられる。また、銀とパラジウムの複数の蒸発源からの共スパッタリングや電子ビーム共蒸着、共イオンプレーティング等の方法を用いることができる。さらに、成膜後150~250℃で約10分以上の大気中、中性雰囲気中、還元雰囲気中、真空中で熱処理を加えることにより、銀中の白金を熱力学的により安定な状態にし、耐湿熱性を向上させることができる。

20 【0031】本発明の第3にかかる第1の反射防止層は、本発明の第1と同じように、可視光に対して透明な金属酸化物であれば特に限定されないが、透明導電膜の可視光線透過率を高くする上で550nmの波長における屈折率が1.6~2.9の金属酸化物が好ましく用いられる。このような透明金属酸化物としては、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ネオジム、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化カドミウム、酸化アンチモン、五酸化タンタル、酸化ビスマス、二酸化チタニウム、酸化アルミニウムや、これらの混合物からなる透明な複合酸化物、さらにITO、アンチモンを含ませた酸化錫、アルミニウム含有酸化亜鉛などの導電性透明金属酸化物やこれらの混合物からなる導電性複合酸化物を用いることができる。また、上記金属酸化物と二酸化珪素を二酸化珪素を屈折率調整目的に混合して用いることができる。

30 【0032】本発明の第3にかかる第2の反射防止層は、ITOとするのが好ましい。また、第2の反射防止層を基板側のアルミニウム含有する酸化亜鉛層と非基板側のITOの2層構造とするのが、耐熱湿性、と耐アルカリ性の両特性を得る上で好ましい。

40 【0033】本発明の第3の銀主成分の金属層は、さらに分割層を1つまたは2つ以上挿入することにより、2層以上の多層構造に分割することができる。これにより、金属層を分割しない場合に比べ、ほぼ同じ面積抵抗であれば、より高い透過率の透明導電膜とすることができる。

【0034】本発明の第3の分割層、反射防止層は、スパッタリング、真空蒸着、イオンプレーティングなどの公知の真空薄膜の形成方法で成膜することができる。

【0035】添加する貴金属成分の特性については、パ

ラジウムは硝酸に可溶で価格が安価である点で優れており、金、白金については耐食性の向上作用がとくに優れている。

【0036】2枚の透明導電膜付き基板をその透明導電膜が対向するように、基板の周辺部を接着剤で接着して基板間に密閉空間を形成し、その密閉空間に液晶を封入した液晶表示素子に、基板の少なくとも一方に本発明の透明導電膜付き基板を用いると、高精細で明るい液晶表示素子とすることができる。

#### 【0037】

【発明の実施の態様】図1は本発明の一実施例の断面図で、透明導電膜付き基板10は、透明基板4の表面上に、第1の反射防止層1、金属層2、第2の反射防止層が積層されて構成されている。図2は本発明の他の実施例の断面図で、透明基板4の表面上に、第1の反射防止層1、金属層2、第2の反射防止層がこの順に積層されており、金属層2は分割層5により2層に分割されている。分割層の数は通常1または2とし、金属層を2または3層に分割することが多いが、より低い抵抗を必要とするときには3層以上設け、これにより金属層を4層以上に分割する。図3は本発明の透明導電膜付き基板の使用例を説明するための液晶表示素子を模式的に表した図である。本発明のとりわけ好ましい実施態様としては、シート抵抗値で約2.5Ω/□以下1.5Ω/□以上で可視光透過率60%以上という特性を得るには、ガラス基板/ITO層30~70nm/銀98重量%パラジウム2重量%の金属層5~20nm/ITO層60~110nm/銀98重量%パラジウム2重量%の金属層5~20nm/ITO層30~70nm積層構造が挙げられ、1.5Ω/□以下の範囲で可視光透過率60%以上という特性を得るには、ガラス基板/ITO層30~70nm/銀98重量%パラジウム2重量%の金属層10~30nm/ITO層60~110nm/銀98重量%パラジウム2重量%の金属層10~30nm/ITO層60~110nm/銀98重量%パラジウム2重量%の金属層10~30nm/ITO層30~70nmの積層構造が挙げられる。本発明の実施例により、高温高湿の雰囲気中に一定時間暴露して評価される耐湿熱性、基板込みの可視光透過率の高さで評価される透明性、シート抵抗の低さで評価される電気的特性、エッチングのし易さおよびエッチングの面内の均一性で評価される電極加工性を測定した結果を以下に示す。

#### 【0038】実施例1

縦400mm横300mm厚さ0.7mmの単純マトリックス液晶表示用ソーダライムシリカ組成のガラス基板を洗浄した後、アルカリパッシベーション用二酸化珪素を30nm形成した。つぎにスパッタリングターゲットとして、10重量%の酸化錫を含む酸化インジウム、銀99重量%パラジウム1重量%を用いて、DCスパッタリング法により、ITO/金属層（ほぼ銀99重量%パ

ラジウム1重量%の組成からなる）/ITO層を、それぞれ膜厚で42nm、15nm、38nmになるよう順次ガラス基板上に被覆し、透明導電膜付きガラスのサンプル1を得た。サンプル1の特性を表1に示す。またサンプル1の透明導電膜を電極幅70μm、電極間隔15μmのストライプ状透明電極になるように、酸として塩酸及び硝酸を含む水溶液からなるエッチング液により電極のパターン加工をし、良好なパターンが得られた。

#### 【0039】実施例2

10 縦400mm横300mm厚さ0.7mmの単純マトリックス液晶表示用ソーダライムシリカ組成のガラス基板を洗浄した後、アルカリパッシベーション用二酸化珪素を30nm形成した。つぎにスパッタリングターゲットとして、10重量%の酸化錫を含む酸化インジウム、銀99重量%パラジウム1重量%を用いて、DCスパッタリング法により、ITO/金属層（ほぼ銀99重量%パラジウム1重量%の組成からなる）/ITO層/金属層/ITO層を、それぞれ膜厚で41nm、15nm、81nm、15nm、39nmになるよう順次ガラス基板上に被覆し、透明導電膜付きガラスのサンプル2を得た。サンプル2の特性を表1に示す。またサンプル1の透明導電膜を電極幅70μm、電極間隔15μmのストライプ状透明電極になるように、酸として塩酸及び硝酸を含む水溶液からなるエッチング液により電極のパターン加工をし、良好なパターンが得られた。

#### 【0040】実施例3

実施例2とは、金属層を成膜するためのターゲットを銀98重量%金2重量%とし、またITOの膜厚を光学的特性に関し最適化した以外は実施例1と同様に、5層構成の透明導電膜付きガラスのサンプル3を得た。サンプル2の特性を表1に示す。サンプル3の透明導電膜を電極幅70μm、電極間隔15μmのストライプ状透明電極になるように、酸として塩酸及び硝酸を含む水溶液からなるエッチング液により電極のパターン加工をし、良好なパターンが得られた。

#### 【0041】実施例4

実施例2とは、金属層を成膜するためのターゲットを銀98重量%白金2重量%とし、またITOの膜厚を光学的特性に関し最適化した以外は実施例1と同じようにして、5層構成の透明導電膜付きガラスのサンプル4を得た。サンプル4の特性を表1に示す。サンプル4の透明導電膜を電極幅70μm、電極間隔15μmのストライプ状透明電極になるように、酸として塩酸及び硝酸を含む水溶液からなるエッチング液により電極のパターン加工をし、良好なパターンが得られた。

#### 【0042】実施例5

縦550mm横400mm厚さ0.7mmの単純マトリックス液晶表示用ソーダライムシリカ組成のガラス基板を洗浄した後、アルカリパッシベーション用二酸化珪素を30nm形成した。つぎにスパッタリングターゲット

として10重量%の酸化錫を含む酸化インジウム、銀99重量%パラジウム1重量%の金属を用いて、DCスパッタリング法により、ITO層/金属層（ほぼ銀99重量%1重量%）/ITO層/金属層/ITO層をそれぞれ膜厚で45nm、17nm、90nm、22nm、43nmになるよう順次ガラス基板上に被覆し、透明導電膜付きガラスのサンプル5を得た。この基板の透明導電膜を電極幅70μm、電極間隔15μmのストライプ状透明電極になるように、酸として塩酸及び硝酸を含む水溶液からなるエッチング液により電極のパターン加工をした。その後大気中で230℃30分の熱処理を行い、膜の抵抗値を30%程度改善した。

#### 【0043】実施例6

縦550mm横400mm厚さ0.7mmの単純マトリックス液晶表示用ソーダライムシリカ組成のガラス基板を洗浄した後、アルカリパッシベーション用二酸化珪素\*

\*を30nm形成した。つぎにスパッタリングターゲットとして10重量%の酸化錫を含む酸化インジウム、銀98重量%パラジウム2重量%の金属を用いて、DCスパッタリング法により、ITO層/金属層（ほぼ銀98重量%2重量%）/ITO層/金属層/ITO層をそれぞれ膜厚で46nm、23nm、91nm、18nm、44nmになるよう順次ガラス基板上に被覆し、透明導電膜付きガラスのサンプル4を得た。この基板の透明導電膜を電極幅70μm、電極間隔15μmのストライプ状透明電極になるように、酸として塩酸及び硝酸を含む水溶液からなるエッチング液により電極のパターン加工をした。その後大気中で230℃30分の熱処理を行い、膜の抵抗値を30%程度改善した。

#### 【0044】

#### 【表1】

例	サンプル	電極膜の構造*1 膜厚(nm)	シート抵抗 (Ω/□)	透過率*2 (%)	耐湿熱性*3
実施例	1	ITO/Ag-Pd1X/ITO 42/15/38	2.7	88	良好
	2	ITO/Ag-Pd1X/ITO/Ag-Pd1X/ITO 41/15/81/15/39	1.7	78	良好
	3	ITO/Ag-Au2X/ITO/Ag-Au2X/ITO 42/15/82/15/38	1.8	76	良好
	4	ITO/Ag-Pt2X/ITO/Ag-Pt2X/ITO 41/15/81/15/38	1.8	76	良好
	5	ITO/Ag-Pd1X/ITO/Ag-Pd1X/ITO 46/17/90/22/43	1.4	75	良好
	6	ITO/Ag-Pd2X/ITO/Ag-Pd2X/ITO 46/23/91/18/44	1.5	74	良好
比較例	1	ITO/Ag/ITO 42/15/48	2.6	88	Agの腐食発生
	2	ITO/Ag/ITO/Ag/ITO 41/15/81/15/39	1.8	78	Agの腐食発生

\*1) 左側が基板側。

\*2) ソーダライムガラス基板込みの550nm透過率の値。

\*3) 90%RH、60℃、24Hours、暴露。

#### 【0045】比較例1

金属層を成膜するためのスパッタリングターゲットを銀100%のものをを用いた以外は実施例1と同じようにして、ガラス基板上に透明導電膜を被覆して、比較サンプル1を得た。サンプル1の特性を表1に示す。

#### 【0046】比較例2

金属層を成膜するためのスパッタリングターゲットを銀100%のものをを用いた以外は実施例2と同じようにしてガラス基板上に透明導電膜を被覆し、比較サンプル2

を得た。サンプル2の特性を表1に示す。上記の説明で分かるように、本発明の実施例の基板は、比較例の基板よりも耐湿熱性が優れていることが明らかである。

#### 【0047】

【発明の効果】本発明の透明導電膜付き基板の導電性を確保する銀層には、パラジウム、金または白金を所定濃度で含有させているので、低抵抗、高可視光透過率及び高耐湿熱性を兼ね備えた透明導電膜付き基板とすることができる。これにより、耐久性の優れた大画面、高画質

11

のディスプレイを得ることができる。

【0048】

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の一実施例の透明導電膜付き基板の断面図である。

【図2】図2は、本発明の他の実施例の透明導電膜付き基板の断面図である。

【図3】図3は、本発明の透明導電膜付き基板の一使用例を説明するための液晶表示素子の模式図である。

12

【0049】

【符号の説明】

1：第1の反射防止層

2：金属層

3：第2の反射防止層

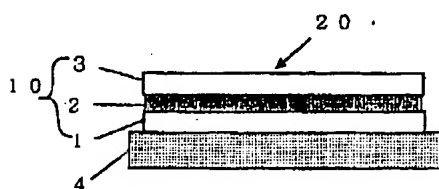
4：透明基板

5：分割層

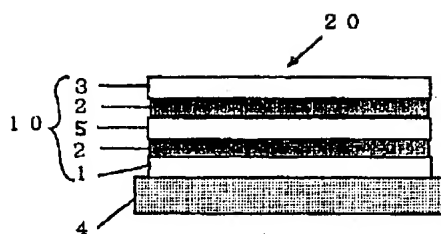
10：透明導電膜

20：透明導電膜付き基板

【図1】



【図2】



【図3】

